

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3081120号

(P3081120)

(45)発行日 平成12年8月28日(2000.8.28)

(24)登録日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(51)Int.Cl.  
D 21 C 5/02

識別記号

F I  
D 21 C 5/02

請求項の数11(全 9 頁)

(21)出願番号

特願平6-291463

(22)出願日

平成6年11月25日(1994.11.25)

(65)公開番号

特開平7-324292

(43)公開日

平成7年12月12日(1995.12.12)

審査請求日

平成9年11月13日(1997.11.13)

(31)優先権主張番号

特願平6-70967

(32)優先日

平成6年4月8日(1994.4.8)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

前置審査

(73)特許権者

000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者

柴 大介

和歌山県和歌山市弘西674-77

(72)発明者

城石 高伸

和歌山県和歌山市西浜1130

(72)発明者

浜口 公司

和歌山県和歌山市西浜897-30

(74)代理人

100063897

弁理士 古谷 肇 (外3名)

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開 平5-263379 (JP, A)

特開 平5-186985 (JP, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 脱墨剤

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とする古紙再生用脱墨剤。

R-O-X-H …… (I)

(式中、Rは1個の水酸基を有する化合物から水酸基を除いた残基を表し、Xは4段以上の付加重合反応により形成された3基以上のブロック配列基と1基以上のランダム配列基とを含むアルキレンオキサイド基であり、当該ランダム配列基の両末端がブロック配列基と隣接しており、且つ、

前記ブロック配列基の各々は

①[E] : 付加モル数が4以上のエチレンオキサイドブロック配列基又は

②[A<sub>s</sub>] : 付加モル数が3以上のC<sub>s</sub>H<sub>2s</sub>O (s ≥ 3)ブロック配列基から選ばれ、且つ前記3基以上のブロック配列基

2

は、少なくとも1基の[E]と[A<sub>s</sub>]を含み、また、

前記ランダム配列基は、アルキレンオキサイドの総付加モル数が4以上であって、

③[E/A<sub>s</sub>] : エチレンオキサイドとC<sub>s</sub>H<sub>2s</sub>O (s ≥ 3)のランダム配列基又は

④[A<sub>s</sub>/A<sub>s'</sub>] : C<sub>s</sub>H<sub>2s</sub>OとC<sub>s'</sub>H<sub>2s'</sub>O (s, s' ≥ 3, s ≠ s')とのランダム配列基から選ばれる。)

【請求項2】 一般式(I)中のXにおけるランダム配列基の両末端が、そのランダム配列基を構成するアルキレンオキサイドから選ばれる2種のアルキレンオキサイドのブロック配列基と結合している請求項1記載の古紙再生用脱墨剤。

【請求項3】 一般式(I)中のXが、一般式(I)における酸素原子と結合する-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O-基又は-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O-基のブロック配列基を含む請求項1又は2記載の古紙再生用脱墨剤。

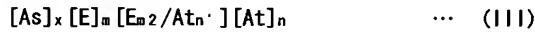
【請求項4】 一般式(I)中のXが、一般式(I)における酸素原子と結合する-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O基又は-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O基のブロック配列基と、一般式(I)における水素原子と結合する-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O基又は-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O基のブロック配列基とを含む請求項3記載の古紙再生用脱墨剤。

【請求項5】 Xが、下記一般式(II)で表されるアルキレンオキサイド配列を有する請求項4記載の古紙再生用脱墨剤。



(ここで、AsはC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O(sは3又は4)、AtはC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tO(tは3又は4)、EはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Oであり、x、x'、m、m1、m2、n及びn'は付加モル数であり、それぞれx≥3、x'≥1、m1+m+m2≥6、m1≥4、m≥1、m2≥1、n≥3、n'≥1である。なお、[As<sub>x</sub>/E<sub>m1</sub>]及び[E<sub>m2</sub>/At<sub>n'</sub>]はランダム付加である。)

【請求項6】 Xが下記一般式(III)で表されるアルキレンオキサイド配列を有する請求項4記載の古紙再生用脱墨剤。



(ここで、AsはC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O(sは3又は4)、AtはC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tO(tは3又は4)、EはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Oであり、x、m、m2、n及びn'は付加モル数であり、それぞれx≥3、m+m2≥5、m≥4、m2≥1、n≥3、n'≥1である。なお、[E<sub>m2</sub>/At<sub>n'</sub>]はランダム付加である。)

【請求項7】 Xが下記一般式(IV)で表されるアルキレンオキサイド配列を有する請求項4記載の古紙再生用脱墨剤。



(ここで、AsはC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O(sは3又は4)、AtはC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tO(tは3又は4)、EはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Oであり、x、x'、m、m1及びnは付加モル数であり、それぞれx≥3、x'≥1、m1+m≥5、m1≥1、m≥4、n≥3である。なお、[As<sub>x</sub>/E<sub>m1</sub>]はランダム付加である。)

【請求項8】 前記一般式(II)～(IV)において、各アルキレンオキサイドの付加モル数が、下記(1)～(5)を満たすことを特徴とする請求項5～7の何れか1項記載の古紙再生用脱墨剤。

$$(1) x+x' < 300$$

$$(2) m1+m+m2 < 300$$

$$(3) n' + n < 300$$

$$(4) x+x'+m1+m+m2+n'+n \text{は} 18 \text{以上} 900 \text{未満}$$

(5) ランダム化率

$$5 \leq (x'+m1+m+m2+n'+n) / (x+x'+m1+m+m2+n'+n) \times 100 < 80$$

【請求項9】 前記一般式(II)～(IV)において、各アルキレンオキサイドの付加モル数が、下記(6)～(11)を満たすことを特徴とする請求項5～7の何れか1項記載の古紙再生用脱墨剤。

$$(6) 5 \leq x+x' < 50$$

$$(7) m1+m+m2 < 50$$

$$(8) 5 \leq n' + n < 50$$

$$(9) E0 / (As+At) のモル比 = 3 / 1 ~ 1 / 2$$

$$(10) x+m+n \text{は} 12 \text{以上} 146 \text{未満}$$

(11) ランダム化率

$$5 \leq (x'+m1+m+m2+n'+n) / (x+x'+m1+m+m2+n'+n) \times 100 < 60$$

【請求項10】 一般式(I)中のRが炭素数6～16の直鎖もしくは分岐アルキル基もしくはアルケニル基を有するアルキルフェノール類に由来する基である請求項1～9の何れか1項記載の古紙再生用脱墨剤。

【請求項11】 一般式(I)中のRが炭素数8～24の直鎖又は分岐アルキル基又はアルケニル基である請求項1～9の何れか1項記載の古紙再生用脱墨剤。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は古紙再生用脱墨剤に関し、更に詳しくは、脱墨性能に優れ、かつ各脱墨工程に要求される脱墨性能を具備した古紙再生用脱墨剤に関する。

##### 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 古紙の再生は脱墨処理により原料古紙からインキを剥離し、再生パルプを得て、再生紙を製造することにより行われる。

【0003】 近年、美しく品質安定性の高い印刷に対する需要の増大や印刷技術の進展により、原料古紙におけるインキの紙への結合が強固になってきており、さらに、古紙回収システムが整備され、原料古紙の供給が安定し、原料古紙の在庫期間が長くなっていることから、インキの難剥離化が進行している。

【0004】 このことから、インキ剥離性に優れる高級アルコール系非イオン性脱墨剤の普及が顕著となっている。

【0005】 高級アルコール系非イオン性脱墨剤の機能設計の考え方には、高級アルコール骨格にインキ剥離機能を担わせ、他の重要な脱墨性能（凝集性、起泡性、捕集性、消泡性）を高級アルコール骨格に付加したアルキレンオキサイド基に担わせるということが基本である。これまで開示されている技術の多くは、アルキレンオキサイド基の配列の仕方を工夫して脱墨性能の強化をしてきたものである。

【0006】 脱墨処理に使用される脱墨剤に要求される性能としては、フロテーション法を例にすると、

(1) インキの古紙からの剥離力

(2) インキの適度な凝集力

(3) 凝集したインキを吸着するための適度な起泡力及び捕集力

(4) 効率の良い操業を行うための消泡力

の4つであり、これらをバランスよく備えていなければならぬ。

【0007】ここで、アルキレンオキサイド基の配列に着目すると、従来の配列は、以下の4つのパターンに分類できる。

A. エチレンオキサイド基を必ず含む1種類以上のアルキレンオキサイド基がブロック配列している（例えば特開昭60-104589号公報、特開昭58-18494号公報等）。

B. エチレンオキサイド基を必ず含む1種類以上のアルキレンオキサイド基がランダム配列している（例えば特公平4-80151号公報、特開昭61-41386号公報、特開昭55-51891号公報、特開平4-361681号公報等）。

C. エチレンオキサイド基を必ず含み、ブロック配列と、ランダム配列が混在している（特公平4-80153号公報、特開昭61-186592号公報、特開平4-361681号公報、特開平5-186985号公報、特開昭55-51892号公報等）。

D. エチレンオキサイド基のブロック配列基又はエチレンオキサイドを必須として含むランダム配列基を、プロピレンオキサイドのブロック配列基が挟む構造をとっている（特開平5-263379号公報）。

【0008】これらを詳細に検討すると、配列を構成している各アルキレンオキサイド基の付加モル数が同程度であれば、それぞれ以下の長所と欠点を有していることがわかった。

(1) A. のブロック配列は、インキ捕集効率が高いが、起泡力が低い。そのため、起泡力の弱いフロテーション条件では、泡沫量が不足するため、剥離したインキを十分に除去できない場合がある。

(2) B. の完全ランダム配列は、起泡力は強く、泡沫粘性が小さいが、インキ捕集効率が悪く、消泡し難い。そのため、剥離したインキの除去を行うのに多量の泡沫を必要とするにもかかわらず、泡沫寿命が大きく、フロテーションの排出工程で泡が溢れるというトラブルが生じる。

(3) C. の配列は、ランダム配列基の導入位置が適切でなく、起泡力は強いが、消泡し難く、インキ捕集効率がブロック配列に比べ低い。そのため、剥離したインキも十分に除去できず、フロテーションの排出工程で(2)と同様の泡トラブルを生じる。

【0009】(4) D. の配列は、起泡力が低い上、泡沫粘性が大きいため、起泡力の弱いフロテーション条件では、泡沫量が不足し、泡沫が移動しにくい。

【0010】従って、本発明が解決しようとする課題は、高級アルコール系非イオン性脱墨剤のインキ捕集効率と消泡性を低下させず、泡沫排出工程でトラブルが生じない程度に起泡力を向上し、フロテーション時の剥離インキ除去量を向上すること、さらに、この課題を製造コストを上げることなく達成することである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来技術によるアルキレンオキサイド配列パターンの脱墨性能を

考察した結果、脱インキ効率の良いブロック配列を基本にして、このブロック配列間に、脱墨効率を低下しない程度のモル数からなるランダム配列基を挿入したアルキレンオキサイド配列基を有する化合物が前記課題を解決するために有効であることを見いだした。

【0012】すなわち本発明は、下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とする古紙再生用脱墨剤を提供するものである。



10 (式中、Rは1個の水酸基を有する化合物から水酸基を除いた残基を表し、Xは4段以上の付加重合反応により形成された3基以上のブロック配列基と1基以上のランダム配列基とを含むアルキレンオキサイド基であり、当該ランダム配列基の両末端がブロック配列基と隣接しており、且つ、前記ブロック配列基の各々は

①[E]：付加モル数が4以上のエチレンオキサイドブロック配列基又は

②[A<sub>s</sub>]：付加モル数が3以上のC<sub>s</sub>H<sub>2s</sub>O(s≥3)ブロック配列基から選ばれ、且つ前記3基以上のブロック配列基は、少なくとも1基の[E]と[A<sub>s</sub>]を含み、また、前記ランダム配列基は、アルキレンオキサイドの総付加モル数が4以上であって、

③[E/A<sub>s</sub>]：エチレンオキサイドとC<sub>s</sub>H<sub>2s</sub>O(s≥3)のランダム配列基又は

④[A<sub>s</sub>/A<sub>s'</sub>]：C<sub>s</sub>H<sub>2s</sub>OとC<sub>s'</sub>H<sub>2s'</sub>O(s,s'≥3,s≠s')とのランダム配列基から選ばれる。)

【0013】一般式(I)で表される化合物において、Xのアルキレンオキサイド基は、3基以上のブロック配列基を含むが、そのうち少なくとも1つはエチレンオキサイド基のブロック配列基であることが適正な親水性と消泡性を確保するために必須である。また、一般式(I)で表される化合物のXにおいて、少なくとも3基のブロック配列のうち、2つはエチレンオキサイド基のブロック配列基とC<sub>s</sub>H<sub>2s</sub>O(s≥3)基のブロック配列基であることが必要で、且つランダム配列基はブロック配列基の間に導入することが必要である。ブロック配列基が2基以下だったり、ランダム配列基が一般式(I)の酸素末端または水素末端にある（すなわちランダム配列基が一般式(I)中の酸素原子又は水素原子と結合する）と、起泡量が大きすぎ、さらに、脱墨効率が低下する。

【0014】また、更に製造コストを低減させるという点では、一般式(I)におけるランダム配列基の両末端が、そのランダム配列基を構成するアルキレンオキサイドから選ばれる2種のアルキレンオキサイドのブロック配列基と隣接していることが望ましい。

【0015】一般式(I)で表される化合物は1個の水酸基を有する化合物に上記で規定するようにアルキレンオキサイドを4段以上の工程で付加することにより得られるが、アルキレンオキサイドを付加させる1個の水酸基を有する化合物としては、高級アルコール、フェノール

7 系化合物等が挙げられる。

【0016】高級アルコールとしては、炭素数8～24の直鎖もしくは分岐のアルキル基もしくはアルケニル基を有するものが好ましく、1級または2級アルコールが好ましい。高級アルコールの炭素数が8未満であるとインキ捕集力が低下し、24を超えるとインキ剥離力が低下する。高級アルコールとしては、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エイコシルアルコール、ドコシルアルコール、2-エチルヘキサノール、2-エチルウンデカノール等が挙げられる。

【0017】フェノール系化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、アミノフェノール、ヒドロキシ安息香酸等の置換フェノール類、ナフトール、メチルナフトール、ブチルナフトール、オクチルナフトール等の置換ナフトール類等が挙げられる。特に、炭素数6～16の直鎖または分岐のアルキル基またはアルケニル基で置換されたアルキルフェノールがインキ捕集力やインキ剥離が良好なため好ましい。

【0018】上記に例示した水酸基を有する化合物のうち、剥離性を考慮すると、炭素数6～16の直鎖もしくは分岐アルキル基もしくはアルケニル基で置換されたアルキルフェノール、炭素数8～24の直鎖又は分岐アルキル基又はアルケニル基を有する高級アルコールが好ましくは、最も好ましくは炭素数8～24の直鎖又は分岐アルキル基又はアルケニル基を有する高級アルコールである。

【0019】本発明の古紙再生用脱墨剤は、特に、一般式(I)中の酸素原子及び水素原子と、 $-C_3H_6O-$ 基又は $-C_4H_8O-$ 基のブロック配列基が結合しているものが、よりインキ捕集性に優れ消泡性が高い。経済性を考慮すると、一般式(I)中の酸素原子及び水素原子のいずれか一方に $-C_3H_6O-$ が結合するのが好ましく、更に好ましくは両方が $-C_3H_6O-$ と結合することである。一般式(I)で表される化合物のうち、このような化合物でより好ましいものは、Xが下記のような配列をとる化合物である。

【0020】(a) Xが、下記一般式(II)で表されるアルキレンオキサイド配列を有する。

$[As]_x [As_{x'} / E_{m1}] [E]_m [E_{m2} / At_{n'}] [At]_n \cdots \quad (II)$   
 (ここで、Asは $C_6H_{2x}O$ (sは3又は4)、Atは $C_6H_{2t}O$ (tは3又は4)、Eは $C_2H_4O$ であり、 $x, x', m, m1, m2, n$ 及び $n'$ は付加モル数であり、それぞれ $x \geq 3, x' \geq 1, m1+m+m2 \geq 6, m1 \geq 4, m \geq 1, m2 \geq 1, n \geq 3, n' \geq 1$ である。なお、 $[As_{x'} / E_{m1}]$ 及び $[E_{m2} / At_{n'}]$ はランダム付加である。) (b) Xが下記一般式(III)で表されるアルキレンオキサイド配列を有する。

$[As]_x [E]_m [E_{m2} / At_{n'}] [At]_n \cdots \quad (III)$   
 (ここで、Asは $C_6H_{2x}O$ (sは3又は4)、Atは $C_6H_{2t}O$ (tは3又は4)、Eは $C_2H_4O$ であり、 $x, m, m2, n$ 及び $n'$ は付加

モル数であり、それぞれ $x \geq 3, m+m2 \geq 5, m \geq 4, m2 \geq 1, n \geq 3, n' \geq 1$ である。なお、 $[E_{m2} / At_{n'}]$ はランダム付加である。) (c) Xが下記一般式(IV)で表されるアルキレンオキサイド配列を有する。

$[As]_x [As_{x'} / E_{m1}] [E]_m [At]_n \cdots \quad (IV)$

(ここで、Asは $C_6H_{2x}O$ (sは3又は4)、Atは $C_6H_{2t}O$ (tは3又は4)、Eは $C_2H_4O$ であり、 $x, x', m, m1$ 及び $n$ は付加モル数であり、それぞれ $x \geq 3, x' \geq 1, m1+m \geq 5, m1 \geq 1, m \geq 4, n \geq 3$ である。なお、 $[As_{x'} / E_{m1}]$ はランダム付加である。)。

【0021】上記の化合物のうち、特に、インキ捕集効率が高く、起泡量が抑制され消泡性に優れ、配列が簡易なのが、(a) の一般式(II)で表される配列である。この配列に対して、さらに、インキ捕集効率が高く、起泡量が抑制され消泡性に優れ、配列が簡易なのが、(b) の一般式(III)で表される配列である。この配列に対して、配列が同程度に簡易で、消泡性に優れるのが、(c) の一般式(IV)で表される配列である。

【0022】更に、アルキレンオキサイドの付加モル数を限定していくと、より優れた脱墨性能を達成することができる。すなわち、Xが一般式(II)～(IV)の配列を有する化合物であって、各アルキレンオキサイドの付加モル数が、下記(1)～(5)を満たすことが望ましい。

$$(1) x+x' < 300$$

$$(2) m1+m+m2 < 300$$

$$(3) n'+n < 300$$

$$(4) x+x'+m1+m+m2+n'+n \leq 18 \text{ 以上 } 900 \text{ 未満}$$

$$(5) \text{ ランダム化率}$$

$$5 \leq (x'+m1+m+m2+n')/(x+x'+m1+m+m2+n'+n) \times 10$$

30 0 < 80 各アルキレンオキサイドの付加モル数がこの範囲を外れると、脱墨性能(剥離、凝集、起泡、捕集、消泡)の一部の優位性が損なわれる。

【0023】上記の範囲について、更に好ましくは、各アルキレンオキサイドの付加モル数が、下記(6)～(11)を満たすことである。

$$(6) 5 \leq x+x' < 50$$

$$(7) m1+m+m2 < 50$$

$$(8) 5 \leq n'+n < 50$$

$$(9) E0/(As+At) \text{ のモル比} = 3/1 \sim 1/2$$

$$(10) x+m+n \leq 12 \text{ 以上 } 146 \text{ 未満}$$

$$(11) \text{ ランダム化率}$$

$$5 \leq (x'+m1+m+m2+n')/(x+x'+m1+m+m2+n'+n) \times 10$$

$$0 < 60$$

特に、付加反応の精度を考慮し、確実にランダム配列を得るには、ランダム化率は5%未満とならないことが望ましい。

【0024】尚、本発明において付加モル数とは、アルコール等の水酸基を1個有する化合物を1モルとした場合の付加モル数である。

【0025】本発明の化合物の製造方法の一例として

は、例えばXが一般式(II)で表される配列を有する化合物の場合、アルキレンオキサイドの付加方法は、例えば、高級アルコールに触媒量のアルカリ性物質を加え、まず初めにプロピレンオキサイド(PO)またはブチレンオキサイド(BO)を所定量付加反応させ、次にエチレンオキサイド(EO)と、PO又はBOとをランダム付加重合反応させた後、所定量のEOを単独で付加反応させ、更に再度EOとPOまたはBOとをランダム付加重合反応させ、最後にPOまたはBOの所定量を付加反応させることが可能である。本発明の他の配列も同様にして製造することが可能である。もちろん、これは一例であって、その他の方法によって製造することも可能である。

#### 【0026】

【実施例】以下実施例にて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、例中「%」は特記しない限り重量基準である。

#### 【0027】製造例

##### (1) 比較例2-1の化合物の製造

ステアリルアルコール 118.9 g とKOH 3.52 g を40mmHg、105 °Cで30分反応させ脱水し、PO 124.6 g を付加し (120 °C、3~4 kg/cm<sup>2</sup>)、120 °Cで3時間熟成させる。その後EO 378.1 g を付加し (150 °C、3~4 kg/cm<sup>2</sup>)、150 °Cで30分間熟成させる。更にPO 373.9 g を付加し (120 °C、3~4 kg/cm<sup>2</sup>)、120 °Cで3時間熟成させた後、80°Cに冷却して酢酸でpH 6に調整し、目的化合物を得た。

##### 【0028】(2) 実施例2-1の化合物の製造

ステアリルアルコール 118.9 g とKOH 3.52 g を40mmHg、105 °Cで30分反応させ脱水し、PO 99.7 g を付加し (120 °C、3~4 kg/cm<sup>2</sup>)、EO 151.2 g とPO149.6 g をランダム付加し (135 °C、3~4 kg/cm<sup>2</sup>)、EO 75.6 g を付加し (150 °C、3~4 kg/cm<sup>2</sup>)、次いでEO 151.2 g とPO 149.6 g をランダム付加し (135 °C、3~4 kg/cm<sup>2</sup>)、更にPO 99.7 g を付加し (120 °C、3~4 kg/cm<sup>2</sup>)、その後120 °Cで3時間熟成させる。その後、80 °Cに冷却して酢酸でpH 6に調整し、目的化合物を得た。

##### 【0029】(3) 実施例2-6の化合物の製造

ステアリルアルコール 118.9 g とKOH 3.52 g を40mmHg、105 °Cで30分反応させ脱水し、PO 124.6 g を付加し (120 °C、3~4 kg/cm<sup>2</sup>)、EO 94.5 g とPO149.6 g をランダム付加し (135 °C、3~4 kg/cm<sup>2</sup>)、EO 283.5 g を付加し (150 °C、3~4 kg/cm<sup>2</sup>)、更にPO 249.3 g を付加し (120 °C、3~4 kg/cm<sup>2</sup>)、その後120 °Cで3時間熟成させる。その後、80°Cに冷却して酢酸でpH 6に調整し、目的化合物を得た。

##### 【0030】(4) 化合物の製造

上記(1)~(3)に準じて、表1~5に示す各種化合物を製造した。なお、表1~5中、各化合物のアルキレンオキサイド付加モル数「x」「x'」「m<sub>1</sub>」「m<sub>2</sub>」「m」  
「n」及び「n'」は、原料となる水酸基含有化合物を1

モルとするモル数である。

#### 【0031】実施例1~14及び比較例1~14

インキ剥離が非常に困難で起泡し易い熱劣化古紙の脱墨を以下の手順で行い、本発明品の効果を確認した。

#### 【0032】実験方法

- (1) 热劣化古紙を 2 × 5 cmに裁断する。
- (2) 卓上離解機に、一定量の裁断した热劣化古紙を入れ、さらに、温水、苛性ソーダ（対古紙重量 0.8%）、珪酸ソーダ（対古紙重量 2.2%）、30%過酸化水素水（対古紙重量 3.5%）、表1~5に示す脱墨剤（対古紙重量 0.5%）を加えて、古紙濃度15%、温度45°Cに調整する。
- (3) 温度45°Cで10分間離解し、古紙をパルプスラリー化する。
- (4) 離解後、パルプ濃度4%に希釈する。
- (5) 高速脱水機で脱水し、パルプ濃度25%とする。
- (6) パルプ濃度25%、温度55°Cで 120分間熟成する。
- (7) ラボニーダー（2軸型、回転速度200rpm）でニーディング処理をする。

- (8) 水を加え、パルプ濃度を4%まで希釈する。
- (9) 卓上離解機で3分間離解する。
- (10) 温水を加え、パルプ濃度1%に調整する。
- (11) パルプスラリーの一部を用いてTAPPI シートマシンでパルプシートを作成する (Fbシート)。
- (12) 残りのパルプスラリーを温度30°Cに調整する。
- (13) 30°Cで10分間フロテーションする。この時、フロテーションリジェクトの泡沫量と泡切れ性を同時に測定した。即ち、フロテーション開始3分後に排出した泡を2リットルのシリンドラーに採取し、採取直後の泡量(H<sub>0</sub>)及び採取1分後の泡量(H<sub>1</sub>)を測定し、次の式で算出した破泡率によりフロテーションリジェクトの泡切れ性を評価した。H<sub>0</sub>、H<sub>1</sub>が小さく、破泡率が大きいほど泡切れが良い。

$$\text{破泡率 (\%)} = [(H_1 - H_0)/H_0] \times 100$$

また、この時のフロテーションリジェクトの全泡沫量も測定しておく。

- (14) フロテーション後のパルプスラリーの一部を用いてTAPPI シートマシンでパルプシートを作成する (Faシート)。
- (15) 残りのパルプスラリーをメッシュワイヤー (#80) でパルプ濃度20%まで濃縮する。
- (16) 水を加え、パルプ濃度を1%まで希釈する (Waシート)。
- (17) TAPPI シートマシンでパルプシートを作成する。
- (18) 得られたパルプシート (Fb、Fa、Wa) の白色度を側色色差計（拡散反射t型）で測定した。[Faシート白色度 (%)] - [Fbシート白色度 (%)] で求まるポイント(pt)を白色度差として表に示す。また、脱墨パルプ(Wa)の白色度も併せて表に示す。

【0033】注) \*1; 用いた水は、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>をCa

11

$\text{Mg} = 8 / 2$  (モル比) になるように調整し、硬度5°dHにした。

\*2；劣化古紙は、古紙（オフセット新聞紙の残紙を80°C、1ヶ月間熱処理）とチラシとを80%／20%の割合で配合して得た。

\*3；プロテーションリジェクトの全泡沫量と、バルプシ\*

$$\text{脱墨率} = \frac{(\text{Faシート白色度} - \text{Fbシート白色度}) \text{ (ポイント)}}{\text{プロテーションリジェクト泡沫量} \text{ (リットル)}} \times 100$$

【0035】上記の式において、脱墨率の単位はポイント 10 ≈ 【0036】

ト／リットル(pt/l)である。※ 【表1】

R	一般式(I)の化合物						フロテーション時 のG/L	フロテーションリ ジェクト泡沫量 (ml)	フロテーションリ ジェクト破泡率 (%)	脱墨バルブ フロテーション前後 の白色度差 (pt)	脱墨 バルブ 白色度 (%)					
	X					ランダム化率 (%)										
	(As) <sub>n</sub>	As <sub>n</sub> /E <sub>m</sub>	(E) <sub>m</sub>	E <sub>m</sub> /At <sub>n</sub>	(At) <sub>n</sub>											
比較例	I-1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	(PO) <sub>5</sub>		(ED) <sub>10</sub>		(PO) <sub>10</sub>	0	6	580	72	8.8	6.72	48.1		
比較例	I-2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	(PO) <sub>5</sub>	PO <sub>5</sub> /EO <sub>20</sub>			(PO) <sub>10</sub>	63	6	840	49	3.5	4.17	48.0		
実施例	I-1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	(PO) <sub>5</sub>	PO <sub>5</sub> /EO <sub>5</sub>	(ED) <sub>10</sub>	EO <sub>5</sub> /PO <sub>1</sub>	(PO) <sub>10</sub>	30	6	680	61	2.8	5.59	48.1		
実施例	I-2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	(PO) <sub>5</sub>		(ED) <sub>10</sub>	EO <sub>10</sub> /PO <sub>5</sub>	(PO) <sub>10</sub>	25	6	640	64	3.9	6.09	49.3		
実施例	I-3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	(PO) <sub>5</sub>	PO <sub>5</sub> /EO <sub>10</sub>	(ED) <sub>10</sub>		(PO) <sub>10</sub>	25	6	630	69	4.0	6.35	48.4		
比較例	I-3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	(PO) <sub>5</sub>		(ED) <sub>10</sub>		(PO) <sub>10</sub>	0	3	450	73	3.2	7.11	47.3		
比較例	I-4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	(PO) <sub>5</sub>	PO <sub>5</sub> /EO <sub>20</sub>			(PO) <sub>10</sub>	63	3	800	50	3.4	4.25	47.8		
実施例	I-4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	(PO) <sub>5</sub>	PO <sub>5</sub> /EO <sub>5</sub>	(ED) <sub>10</sub>	EO <sub>5</sub> /PO <sub>1</sub>	(PO) <sub>10</sub>	30	3	650	63	3.7	5.69	48.7		
実施例	I-5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	(PO) <sub>5</sub>		(ED) <sub>10</sub>	EO <sub>10</sub> /PO <sub>5</sub>	(PO) <sub>10</sub>	25	3	620	65	3.5	5.65	48.0		
実施例	I-6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	(PO) <sub>5</sub>	PO <sub>5</sub> /EO <sub>10</sub>	(ED) <sub>10</sub>		(PO) <sub>10</sub>	25	3	600	68	3.7	6.17	48.9		

注) ここでフロテーション時のG/Lは、フロテーション時のバルブスラリー量(L)に対する気泡注入量(L)の比である。

【0037】

【表2】

R	一般式(I)の化合物						ランダム化率(%)	フロテーションリジェクト泡沫量(ml)	フロテーションリジェクト破泡率(%)	脱墨バルブフロテーション前後の白色度差(pt)*	脱墨率(pi/l)	脱墨バルプ白色度(%)
	X											
	(As)s	As <sub>s</sub> /E <sub>m</sub>	(E)m	E <sub>m</sub> /At <sub>s</sub>	(At)s							
比較例 2-1	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(PO)s		(EO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>10</sub>	0	430	78	3.5	8.14	49.5
比較例 2-2	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(PO)s	PO <sub>10</sub> /EO <sub>20</sub>			(PO)s	75	780	55	3.5	4.49	48.9
比較例 2-3	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>		PO <sub>20</sub> /EO <sub>20</sub>				100	900	40	3.1	3.44	48.2
実施例 2-1	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(PO)s	PO <sub>s</sub> /EO <sub>s</sub>	(EO)s	EO <sub>s</sub> /PO <sub>s</sub>	(PO)s	70	680	61	4.0	5.88	50.2
実施例 2-2	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(PO)s	PO <sub>s</sub> /EO <sub>s</sub>	(EO)s	EO <sub>s</sub> /PO <sub>s</sub>	(PO)s	43	660	63	4.2	6.36	50.4
実施例 2-3	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(PO)s	PO <sub>s</sub> /EO <sub>s</sub>	(ED)s	EO <sub>s</sub> /PO <sub>s</sub>	(PO) <sub>10</sub>	30	630	65	4.3	6.83	50.5
実施例 2-4	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(PO)s		(EO) <sub>20</sub>	EO <sub>10</sub> /PO <sub>s</sub>	(PO) <sub>10</sub>	38	610	69	4.5	7.38	50.7
実施例 2-5	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(PO)s	PO <sub>s</sub> /EO <sub>10</sub>	(EO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>10</sub>	38	600	72	4.6	7.87	50.8
実施例 2-6	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(PO)s	PO <sub>s</sub> /EO <sub>s</sub>	(ED)s		(PO) <sub>10</sub>	25	580	72	4.8	7.81	51.1
比較例 3-1	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(PO) <sub>10</sub>		(EO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>20</sub>	0	490	73	3.6	7.35	49.2
比較例 3-2	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(PO) <sub>10</sub>	PO <sub>s</sub> /EO <sub>20</sub>			(PO) <sub>10</sub>	58	870	49	3.5	4.02	49.1
実施例 3-1	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(PO) <sub>10</sub>	PO <sub>s</sub> /ED <sub>10</sub>	(EO) <sub>10</sub>	EO <sub>s</sub> /PO <sub>s</sub>	(PO) <sub>10</sub>	32	660	69	4.6	6.97	50.9
実施例 4	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(BO)s		(EO) <sub>10</sub>	EO <sub>10</sub> /BO <sub>s</sub>	(BO) <sub>10</sub>	39	650	57	4.5	6.82	50.7
実施例 5	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(BO)s	BO <sub>s</sub> /EO <sub>10</sub>	(BO) <sub>10</sub>		(PO) <sub>10</sub>	39	630	70	4.7	7.46	51.0
実施例 6	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	(PO)s	BO <sub>s</sub> /PO <sub>s</sub>	(EO) <sub>10</sub>	EO <sub>s</sub> /PO <sub>s</sub>	(BO) <sub>10</sub>	38	720	60	4.0	5.56	49.6

注) 上記実施例2-1～6及び比較例2-1～3-2においては、フロテーション時のG/Lは何れも4とした。

【0038】

【表3】

R	一般式(I)の化合物						混合% (t比)	フロテーションリジェクト泡沫量(ml)	フロテーションリジェクト破泡率(%)	脱墨バルブフロテーション前後の白色度差(pt)	脱墨率(pi/l)	脱墨バルプ白色度(pt)
	X											
	(As)s	As <sub>s</sub> /E <sub>m</sub>	(E)m	E <sub>m</sub> /At <sub>s</sub>	(At)s							
比較例 4	C <sub>10</sub> H <sub>25</sub>	(PO)s		(EO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>10</sub>	80	590	70	3.9	6.61	49.2
	C <sub>22</sub> H <sub>48</sub>			(EO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>10</sub>	20					
実施例 7	C <sub>10</sub> H <sub>25</sub>	(PO)s	PO <sub>s</sub> /EO <sub>s</sub>	(BO) <sub>20</sub>	EO <sub>s</sub> /PO <sub>s</sub>	(PO) <sub>10</sub>	80	670	65	4.4	6.57	50.0
	C <sub>22</sub> H <sub>48</sub>	(PO)s	PO <sub>s</sub> /EO <sub>s</sub>	(EO) <sub>20</sub>	EO <sub>s</sub> /PO <sub>s</sub>	(PO) <sub>10</sub>	20					
比較例 5	C <sub>10</sub> H <sub>25</sub>	(PO) <sub>20</sub>		(BO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>20</sub>	80					
	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(PO)s		(BO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>20</sub>	20	590	74	3.6	6.06	48.5
実施例 8	C <sub>10</sub> H <sub>25</sub>	(PO) <sub>10</sub>	PO <sub>s</sub> /ED <sub>10</sub>	(EO) <sub>20</sub>	PO <sub>s</sub> /EO <sub>s</sub>	(PO) <sub>10</sub>	80	680	72	4.1	6.14	49.1
	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(PO) <sub>10</sub>	PO <sub>s</sub> /ED <sub>10</sub>	(EO) <sub>20</sub>	PO <sub>s</sub> /EO <sub>s</sub>	(PO) <sub>10</sub>	20					

注) 上記実施例7, 8及び比較例5, 6において、フロテーション時のG/Lは何れも4とした。

【0039】

【表4】

15

16

R	一般式(I)の化合物					ランダム化率(%)	フロテーションリジェクト泡沫量(ml)	フロテーションリジェクト破泡率(%)	脱墨パルプフロテーション前後の白色度差(pt)	脱墨率(pt/l)	脱墨パルプ白色度(pt)						
	X																
	(As) <sub>n</sub>	As <sub>n</sub> /E <sub>m1</sub>	(E) <sub>m</sub>	E <sub>m2</sub> /At <sub>n</sub>	(At) <sub>n</sub>												
比較例6	2-メチル-7-エチル-4-ウツカノール由来(C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> )	(PO) <sub>5</sub>		(EO) <sub>20</sub>		(BO) <sub>5</sub>	0	650	68	3.8	5.54						
実施例9	2-メチル-7-エチル-4-ウツカノール由来(C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> )	(PO) <sub>6</sub>		(EO) <sub>10</sub>	EO <sub>10</sub> /BO <sub>5</sub>	(BO) <sub>6</sub>	39	790	63	4.1	5.19						
比較例7	2,6,8-トリメチル-4-ジメチル由来(C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> )	(PO) <sub>5</sub>		(EO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>5</sub>	0	690	68	3.9	5.65						
実施例10	2,6,8-トリメチル-4-ジメチル由来(C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> )	(PO) <sub>5</sub>	PO <sub>5</sub> /EO <sub>10</sub>	(EO) <sub>10</sub>		(PO) <sub>5</sub>	43	780	64	4.2	5.38						
比較例8	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	(PO) <sub>70</sub>		(EO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>70</sub>	0	400	87	3.2	8.00						
実施例11	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	(PO) <sub>70</sub>	PO <sub>10</sub> /EO <sub>5</sub>	(EO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>70</sub>	12	500	81	3.7	7.40						
比較例9	2,6,8-トリメチル-4-ジメチル由来(C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> )	(PO) <sub>10</sub>		(EO) <sub>200</sub>		(PO) <sub>10</sub>	0	850	42	3.4	4.00						
比較例10	2,6,8-トリメチル-4-ジメチル由来(C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> )	(PO) <sub>10</sub>	PO <sub>10</sub> /EO <sub>100</sub>			(PO) <sub>5</sub>	93	1660	26	3.5	2.11						
実施例12	2,6,8-トリメチル-4-ジメチル由来(C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> )	(PO) <sub>10</sub>	PO <sub>5</sub> /EO <sub>10</sub>	(EO) <sub>100</sub>		(PO) <sub>10</sub>	7	1000	40	3.6	3.60						
比較例11	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub>	(PO) <sub>10</sub>		(EO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>10</sub>	0	770	59	3.1	4.03						
実施例13	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub>	(PO) <sub>10</sub>		(EO) <sub>10</sub>	EO <sub>10</sub> /BO <sub>5</sub>	(BO) <sub>5</sub>	39	940	53	3.5	3.72						

注) 上記実施例9~13及び比較例6~11において、フロテーション時のG/Lは、何れも4とした。

## 【0040】

【表5】

R	一般式(I)の化合物					ランダム化率(%)	フロテーションリジェクト泡沫量(ml)	フロテーションリジェクト破泡率(%)	脱墨パルプフロテーション前後の白色度差(pt)	脱墨率(pt/l)	脱墨パルプ白色度(%)						
	X																
	(As) <sub>n</sub>	As <sub>n</sub> /E <sub>m1</sub>	(E) <sub>m</sub>	E <sub>m2</sub> /At <sub>n</sub>	(At) <sub>n</sub>												
実施例14-1	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	(PO) <sub>10</sub>	EO <sub>5</sub> /PO <sub>5</sub>	(EO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>10</sub>	22	800	65	4.0	6.87						
実施例14-2	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	(PO) <sub>6</sub>	EO <sub>5</sub> /PO <sub>5</sub>	(EO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>10</sub>	20	650	73	4.3	6.82						
実施例14-3	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	(PO) <sub>6</sub>	EO <sub>10</sub> /PO <sub>5</sub>	(EO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>10</sub>	25	630	70	4.2	6.67						
比較例12-1	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	(PO) <sub>8</sub>	EO <sub>20</sub> /PO <sub>20</sub>				87	800	55	3.8	4.75						
比較例12-2	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		EO <sub>20</sub> /PO <sub>10</sub>			(PO) <sub>10</sub>	72	900	43	3.9	4.33						
比較例13-1	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>			(EO) <sub>8</sub>	EO <sub>20</sub> /PO <sub>20</sub>		10	840	46	3.8	4.52						
比較例13-2	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>			EO <sub>20</sub> /PO <sub>20</sub>			100	950	32	4.0	4.17						
比較例14-1	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	(PO) <sub>10</sub>		(EO) <sub>20</sub>			0	360	75	2.2	6.11						
比較例14-2	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>			(EO) <sub>20</sub>		(PO) <sub>10</sub>	0	480	63	3.0	6.25						

注) 上記実施例14-1~14-3及び比較例12-1~14-2においては、フロテーション時のG/Lは何れも4とした。

## 【0041】実施例15

脱墨剤として下記の式で表される化合物を用い、前記実施例と同様に評価を行った。その結果を表6に示す。なお、本実施例においてもフロテーション時のG/Lは4とした。

脱墨剤：

C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-O-(PO)<sub>3</sub>[PO<sub>2</sub>/EO<sub>3</sub>](EO)<sub>3</sub>[EO<sub>3</sub>/PO<sub>3</sub>](PO)<sub>3</sub>[PO<sub>2</sub>/E  
O<sub>3</sub>](EO)<sub>2</sub>-H

〔ここで( )はブロック付加、[ ]はランダム付加を意〕 50

味する。また各アルキレンオキサイドの付加モル数は、原料となる水酸基含有化合物を1モルとするモル比である。〕

## 【0042】

【表6】

17

フロテーションリジェクト 泡沫量 (ml)	730
フロテーションリジェクト 破泡率 (%)	64
脱墨パルプフロテーション 前後の白色度差 (pt)	3.5
脱墨率 (pt/リットル)	4.79
脱墨パルプ白色度 (%)	48.0

## 【0043】

【発明の効果】本発明の古紙再生用脱墨剤は、単にアルキレンオキサイドをブロック付加しただけの脱墨剤に比べて起泡量が向上する。しかも、消泡性や脱墨効率の低

18

下がないため、従来のブロック付加した化合物では起泡量が不足するような脱墨工程で有用である。また、従来のランダム付加配列品は、過度に起泡量が増大し、しかも、消泡性・脱墨効率の低下が大きく、操業上のトラブルや品質の低下を引き起こすが、本発明の脱墨剤はそのようなトラブルを起こさない。

【0044】特に、表1の結果から、比較例のブロック配列品は、フロテーション時の発泡量(G/L)が低いと起泡量(フロテーションリジェクト泡沫量)の減少が顕著で、品質の低下が大きいが、実施例の脱墨剤は泡粒径が小さく泡沫粘性が低いため泡沫の流動性が高く、比較例の脱墨剤に比べ低G/Lでも起泡量を維持し、フローター外へ泡沫が確実に排除される。

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. <sup>7</sup>, DB名)

D21C 5/02